©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Oxycuminsäure.

Von **E. Lippmann** und **R. Lange.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Strecker eine ausführliche Untersuchung der Oxycuminsäure [1] in Aussicht gestellt hat, wollen wir die ersten Resultate derselben hiermit mittheilen.

Cuminsäure. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde durch Oxydation von rohem Cuminol gewonnen. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade in einer Schale durch abgewogene Mengen Salpetersäure so lange oxydirt, als nitrose Dämpfe entwichen. Die beim Erkalten krystallisirende Säure wurde mittelst Wasserpumpe abgesaugt, in Ammon gelöst und, um noch unverändertes Cuminol zu entfernen, mit Äther geschüttelt. Der in wässeriger Lösung befindliche Rückstand wurde mit Salzsäure ausgefüllt. Die so gefällte Säure ist farblos, schmilzt bei 114° C. unverändert, während der ätherische Auszug von einem bei der Oxydation entstehendem Harze tief braun gefärbt erscheint.

50 Grm. rohes Cuminol mit 25 Grm. NO_3H oxydirt, gaben 30 Grm. Cuminsäure und 15 Grm. Harz.

Die Analyse des hieraus bereiteten cuminsauren Silbers gab

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\{^{COO\,Ag}_{C_3H_7}$
Ag..39·9%	39·86%.

Die durch Eintragen in kalte Salpetersäure entstehende Nitrocuminsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 158° C.

Amidocuminsäure. Die Reduction der Nitrosäure erfolgte in ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasser-

[1] 78. Bd. der Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Juli-Heft. 1878.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stoff. Man leitet so lange ein, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, filtrirt, engt am Wasserbade ein und scheidet die Aminsäure mittelst Essigsäure ab. Sie fällt anfangs in braunen Tropfen, die später krystallinisch erstarren.

Noch einfacher ist die Darstellung mittelst Salzsäure, wo dann nach längerem Kochen das salzsaure Salz in schönen Blättchen krystallisirt, während die Mutterlauge Salmiak enthält.

Bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Chlorhydrates scheidet sich die Säure zuerst in flüssigem, später in festem Aggregatzustande aus. Die feste Säure zeigt hellbraune, die flüssige hellgelbe Färbung. Die Krystalle der anfangs flüssig gewesenen Säure schmelzen bei 104° C., die anderen bei 129° C.

Paterno und Fileti[1] glaubten, dass wegen dieser Verschiedenheit des Schmelzpunktes ein Fall von Isomerie hier vorliege; dies ist jedoch nicht der Fall.

Wird die bei 104° C. schmelzende Säure mit viel Wasser gekocht, so geht dieselbe vollständig und leicht in jene von 129° C. über, welche letztere dann gut krystallisirt. Der Rückstand besteht aus geringen Mengen eines Öls, welche Beimengung den Schmelzpunkt sehr erniedrigte. Das salzsaure Salz der Amidosäure gibt mit Eisenchlorid eine violett bräunliche Fällung, vielleicht eine Imidverbindung.

Amidocuminsaures Silber. Weisser flockiger Niederschlag im Dunklen beständig. Seine Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_3N_7\\COOAg\end{cases}$
C....41·97	41·97
H.... 4·19	4·17
O....11·22	—
N.... 4·98	—
Ag...37·76	37·86

Amidocuminsaures Zink. Erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mittelst Zinkvitriols, das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln.

[1] Dt. chem. Ges. 1874, S. 81.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gefunden		Berechnet für $2\left[C_6H_4(NH_2)\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases}\right]Zn+3H_2O$
I	II	
C...50·45	50·57	50·63
H... 6·18	5·72	6·32
Zn..13·68	—	13·50

Äthylamidocuminsäure. Die Säure wird durch Erhitzen von der Amidocuminsäure mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 105° C. erhalten. Bisher wurde nur das Silbersalz analysirt. Die Darstellung der übrigen Salze der freien Säure und anderer analoger Säuren mit homologen Alkoholresten wird vorbehalten. Das Silbersalz ist ein weisser, sich schwach röthlich färbender Niederschlag.

Berechnet für $C_6H_3\left(N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases}\right)\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$	Gefunden
Ag...34·39	34·26

Oxycuminsäure.[1] Durch Einleiten von NO in eine salpetersaure Lösung von der Amidosäure hat Cahours ihre Darstellung bewerkstelligt. Cahours gibt ausdrücklich an, dass die Lösung verdünnte NO_3H enthalten soll. Die Salpetersäure spielt jedoch, wie unsere Versuche zeigten, hier keine Rolle. Sie wirkt hier eher schädlich wie nützlich, denn bei Anwendung von ungesäuerten salpetersauren Lösungen entsteht eine von der reinen Oxysäure vollkommen verschiedene Säure (Schmelzy 172), deren Blei- wie Silbersalz beim Erhitzen deteniren, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Vielleicht ist diese Säure mit der von Griess dargestellten Diazocumin-Amidocuminsäure identisch.

Oxycuminsäure wird leicht vollkommen rein dargestellt durch Einleiten von NO in vollkommen neutrale Lösungen des Nitrats oder Chlorhydrats. Auch aus der wässerigen Lösung der freien Amidosäure kann man ebenfalls die Oxysäure darstellen.

Die Oxycuminsäure bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138—40° C. Ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}+3\,NO=5\,N+H_2O+2\,C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH.\end{cases}$$

[1] Cahours Ann. ch. (3. S., Bd. 53, 322).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$
C....67·04	66·66
H.. 7·10	6·66

Ihr Bleisalz ist hellgelb, ihr Silbersalz vollkommen farbloser Niederschlag.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$
Ag...37·46	37·63.

Was nun die Constitution der beschriebenen Oxycuminsäure betrifft, so musste man dieselbe mit den bisher beschriebenen isomerischen Säuren vergleichen, bevor man hierüber endgiltig eine Entscheidung treffen konnte. Schon der Schmelzpunkt der hier beschriebenen Oxysäure 140° C. weicht wesentlich von den meisten bisher bekannten Säuren ab. Die Oxycuminsäuren Jacobsen's schmelzen bei 88° C. und bei 93° C. Die Oxypropylbenzoesäure R. Meyer's schmilzt bei 155—156° C., jene von Paterno und Mazzara bei 120·5° C. Barth[1] hat jüngst eine Thymooxycuminsäure durch Oxydation des Thymols mittelst Kali erhalten. Eine sorgfältige Vergleichung dieser Säure mit der unsrigen war nur durch die Freundlichkeit des Professor v. Barth ermöglicht.

Die Thymooxycuminsäure schmilzt bei 141° C. Beide Säuren krystallisiren in kleinen Nädelchen, die concentrirte heisse Lösung beider trübt sich beim Erkalten milchig, mit Eisenchlorid versetzt zeigen beide Säuren in verdünnter Lösung ein Opalisiren in concentrirter Lösung eine Fällung. Durch Bleiacetat erfolgt in gesättigter Lösung ein Niederschlag, der im Überschuss des Füllungsmittels wie in der Wärme löslich ist.

Die Cadmiumsalze beider Säuren sind in Äther löslich. Hieraus ist man wohl berechtigt, die Identität derselben anzunehmen.

Barth hat von den zwei möglichen Formeln für seine Thymooxycuminsäure

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OHm\\C_3H_7p\end{cases} \text{ und } C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OHm\\C_3H_5O_2p\end{cases}$$

[1] Berl. Ber. 1878. S. 1571.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der ersteren aus den in oben citirter Abhandlung angeführten Gründen den Vorzug gegeben. Die Darstellung einer identischen Säure aus Cuminsäure bestätigt diese Anschauung, denn die zweite kann einem Cumisäurederivat nicht zukommen. Umgekehrt ist diese Übereinstimmung unserer Säure mit der aus Thymol dargestellten, ein Beweis für die Parastellung der kohlenstoffhältigen Seitenketten in der Cuminsäure und für die Metastellung der Nitro- und Amidogruppe zum Propyl in der Nitro- und Amidocuminsäure

Die Darstellung einer Dioxycuminsäure aus der Diamidocuminsäure soll den Gegenstand weiterer Mittheilung bilden.

Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Verbindungen.

Von **E. Lippmann.**

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung hervorgeht, verläuft die Einwirkung von NO auf die Amidocuminsäure in gewisser Beziehung abweichend von jener der salpetrigen Säure. Es wäre möglich, dass andere Amidoderivate auf gleiche Weise in die entsprechenden Oxyderivate überführt werden können, z. B. Amidoresorcin in Phloroglucin oder in ein Isomeres.

$$2\,C_6H_3(NH_2)\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}+3\,NO = 5\,N+H_2O+2\,C_6H_3\begin{Bmatrix}HO\\HO\\HO\end{Bmatrix}$$

Auch die Reaction von NO auf Theerbasen, Alkaloide, Ammoniake hat bereits positive Resultate geliefert. Es entstehen so stickstoffhältige Derivate von bemerkenswerthen Eigenschaften. Auch gegenüber N freien Verbindungen verhält sich NO reactionsfähig. Indem ich diese Untersuchung in Gemeinschaft mit Herrn Lange fortsetze, behalte ich mir hierüber nähere Mittheilung vor.